

Kristallstruktur zweier Zinkthiocyanat-Hexamethylenetetramin-Addukte, $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2$ und $\{\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, mit unterschiedlich koordinierten Zinkionen

Crystal Structure of Two Zinc Thiocyanate Hexamethylenetetramine Adducts, $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2$, and $\{\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, with Differently Coordinated Zinc Ions

Joachim Pickardt*, Gill-Taik Gong, Sabine Wischnack, Christina Steinkopff

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Z. Naturforsch. **49b**, 325–329 (1994); eingegangen am 24. August 1993

Hexamethylenetetramine Complexes, Zinc Thiocyanate Adducts, Crystal Structure

Crystals of the adducts $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2$ (**1**), and $\{\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**) were obtained by crystallization from aqueous solutions containing hexamethylenetetramine, potassium thiocyanate and zinc nitrate or zinc sulfate, resp., under identical conditions, as two totally different products. **1** crystallizes orthorhombically, space group $Pnmm$, $Z = 2$, $a = 622.4(5)$, $b = 1152.3(7)$, $c = 1394.0(9)$ pm; **2** is monoclinic, space group $C2/c$, $a = 984.4(3)$, $b = 1217.0(5)$, $c = 1257.4(6)$ pm, and $\beta = 111.69(5)^\circ$. The crystal structure of **1** contains discrete molecules of the complex, in which the zinc ion is tetrahedrally coordinated by two NCS ligands, and two hexamethylenetetramine molecules, which act as monodentate ligands. In **2** however, the zinc ions are octahedrally coordinated. A "supramolecular" structure is formed: The hexamethylenetetramine molecules act as bridging bidentate ligands and connect $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2]$ units forming zig-zag chains. Adjacent chains are interconnected *via* hydrogen bonds. The formation of the two compounds with different coordination may be due to the fact, that the educts $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ contain $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4$ and $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$ moieties, resp., and that these species are retained in solution.

Einleitung

Seit längerer Zeit beschäftigen wir uns mit der Synthese und Untersuchung von Metallkomplexen tertiärer, polycyclischer Amine wie Hexamethylenetetramin und Diazabicyclooctan und haben die Kristallstrukturen einer Reihe derartiger Komplexe, besonders mit Halogeniden und Pseudohalogeniden der Metalle der 1. und 2. Nebengruppe, bestimmt. In vielen Fällen weisen diese Komplexe im Kristall Ketten- oder Raumnetzstrukturen auf, die als „supramolekulare Strukturen“ [1] aufgefaßt werden können, z. B. die Verbindungen $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 2/3 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ [2] und $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3]. So stellt besonders das Hexamethylenetetramin einen hervorragenden Baustein zum Aufbau mehrdimensionaler Komplexe dar. In diesem Zusammenhang haben wir nun auch versucht, Komplexe von $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ mit diesem Amin herzustellen. Hierzu wurde das

$\text{Zn}(\text{SCN})_2$ nicht direkt eingesetzt, sondern es wurden Kristalle aus Lösungen, die Hexamethylenetetramin, KSCN und Zinksalze enthielten, gezüchtet. Dabei zeigte sich, daß, abhängig vom eingesetzten Zinksalz, unter sonst gleichen Bedingungen (Temperatur, Konzentration) unterschiedliche Reaktionsprodukte erhalten wurden: mit $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entsteht ein „normaler“ Komplex $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2$, mit $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ hingegen ein „supramolekularer“ Komplex $\{\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ mit über Wasserstoffbindungen vernetzten Ketten.

Experimentelles

Kristalle der Verbindungen wurden durch Kristallisation aus wässrigen Lösungen von Hexamethylenetetramin, KSCN und einem Zinksalz im Molverhältnis 2:2:1 erhalten: Für **1** wurde $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, für **2** $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Die Komplexe kristallisieren in Form farbloser Kristalle. Die Verbindungen wurden IR-spektroskopisch sowie durch CHN-Analysen charakterisiert, die genaue Zusammensetzung ergab sich aus der Röntgenstrukturanalyse.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Pickardt.

$Zn(SCN)_2 \cdot (C_6H_{12}N_4)_2$ (1) **$ZnC_{14}H_{24}N_{10}S_2$ (461,93 g/mol)**

Ber. C 36,4 H 5,2 N 30,3%,

Gef. C 35,8 H 5,4 N 29,4%.

 $\{Zn(SCN)_2 \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot 2 H_2O\}_n$ (2) **$ZnC_8H_{16}N_6O_2S_2$ (357,78 g/mol)**

Ber. C 26,9 H 4,5 N 23,5%,

Gef. C 27,4 H 4,6 N 22,5%.

Geeignete Einkristalle von **1** und **2** wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ untersucht (MoK α -Strahlung, $\lambda = 71,069$ pm, Graphitmonochromator, Raumtemperatur). Die wichtigsten Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. I zusammengefaßt. Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von je 25 sorgfältig zentrierten, hochindizierten Reflexen bestimmt. Die integrierten Intensitäten wurden einer Lorentz-, Polarisations-, sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS [4]) unterworfen.

Die Strukturen wurden mittels Patterson- und direkten Methoden gelöst (SHELXS-86 [5]). Die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (SHELX-76 [6]), die Positionen der Wasserstoffatome in **1** einer Differenz-Fourier-Map entnommen und isotrop verfeinert, in **2** unter Annahme von sp³-Hybridisierung an den Kohlenstoffatomen berechnet und mit festen Temperaturfaktoren von $8,0 \times 10^4$ pm² dem Strukturmodell hinzugefügt. Geometrieberechnungen und die Anfertigung der Abbildungen erfolgten mit den Programmen PLATON und PLUTON [7]. Tab. II und III enthalten die Atomkoordinaten, Tab. IV und V wichtige Abstände und Winkel. Die Strukturen der Verbindungen sind in Abb. 1 und 2 dargestellt*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57650, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

	1	2
Formel	$ZnC_{14}H_{24}N_{10}S_2$	$ZnC_8H_{16}N_6O_2S_2$
M_r	461,93	357,78
Kristallgröße [mm]	$0,30 \times 0,35 \times 0,40$	$0,25 \times 0,35 \times 0,27$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$Pnmm$ (Nr. 59)	$C2/c$ (Nr. 15)
a [pm]	622,4(5)	984,4(3)
b [pm]	1152,3(7)	1217,0(5)
c [pm]	1394,0(9)	1257,4(6)
β [°]	90	111,69(5)
V [m ³]	$999,8 \cdot 10^{-30}$	$1399,7 \cdot 10^{-30}$
Z	2	4
D_{ber} [g/cm ³]	1,53	1,70
$\mu(\text{Mo}-K_\alpha)$ [cm ⁻¹]	14,8	20,9
$F(000)$ [e]	480	736
Scan	ω -Scan	ω -Scan
Meßbereich	$2\theta \leq 60^\circ$	$2\theta \leq 50^\circ$
hkl -Bereich	+8, +14, +18	+12, +14, ± 15
Reflexe (gem./unabh.)	1371	1858/1532
R_{int}		0,023
Reflexe beob. [$I \geq 2\sigma(I)$]	993	1326
Korrekturen	Lorentz-, Polarisationsfaktor, Absorption empirisch (DIFABS)	
min./max. Abs.-Korrekturfaktor	0,765/1,153	0,659/1,342
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max./min.) [e/Å ³]	0,46/−0,52	0,70/−0,90
Verfeinerung	Minimieren von $\sum w(F_o - F_c)^2$	
Anzahl der verfeinerten Parameter	104	121
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,043	0,036
$wR = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0,048	
Wichtung	$1/\sigma^2(F_o)$	Einheitsgewichte

Tab. I. Kristallstrukturdaten von **1** und **2**.

Atom	x	y	z	U _{eq} [*]
Zn	0,1559(1)	0,25	0,25	0,0324(2)
S	0,6235(3)	0,5709(1)	0,25	0,0683(6)
N1	0,3260(6)	0,3930(4)	0,25	0,0467(12)
N2	−0,0036(5)	0,25	0,1199(3)	0,0301(10)
N3	−0,3513(6)	0,25	0,0358(3)	0,0527(14)
N4	−0,0459(6)	0,3553(3)	−0,0319(2)	0,0523(10)
C1	0,4476(7)	0,4695(4)	0,25	0,0360(14)
C2	−0,2795(7)	0,3543(4)	−0,0173(3)	0,0587(16)
C3	−0,2446(7)	0,25	0,1286(3)	0,0403(14)
C4	0,0567(6)	0,1447(3)	0,0613(3)	0,0436(11)
C5	0,0138(12)	0,25	0,0831(4)	0,060(2)

Tab. II. Atomkoordinaten von **1** und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2].

$$* U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j.$$

Atom	x	y	z	U _{eq} [*]
Zn	0,5	0	0,5	0,0149(1)
S	0,0114(1)	0,1223(9)	0,4133(1)	0,0393(3)
O	0,5940(3)	0,1264(2)	0,6237(2)	0,0197(7)
N1	0,2988(3)	0,0495(3)	0,4877(3)	0,0235(9)
N2	0,3664(3)	−0,2612(2)	0,7066(2)	0,0133(7)
N3	0,5077(3)	−0,1180(2)	0,6544(2)	0,0089(7)
C1	0,1796(3)	0,0811(3)	0,4573(3)	0,0153(8)
C2	0,5	−0,0502(3)	0,75	0,0097(11)
C3	0,3770(3)	−0,1904(4)	0,6150(3)	0,0132(8)
C4	0,6390(3)	−0,1904(3)	0,6997(2)	0,0122(8)
C5	0,5	−0,3304(4)	0,75	0,0190(12)

Tab. III. Atomkoordinaten von **2** und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2].Tab. IV. Wichtige Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) in **1**.

Zn–N1	195,9(4)	N1–Zn–N2	105,0(1)
Zn–N2	206,7(4)	N1–Zn–N1 ⁱ	114,6(2)*
S–C1	160,1(5)	N2–Zn–N2 ⁱⁱ	122,6(1)
N1–C1	116,2(6)	Zn–N1–C1	172,1(4)
N2–C3	150,5(5)	C3–N2–C4	106,9(2)
N2–C4	151,0(4)	C4–N2–C4 ⁱ	106,9(3)
N3–C2	148,1(5)	C2–N3–C3	107,9(3)
N3–C3	145,4(6)	C2–N3–C2 ⁱ	108,5(3)
N4–C2	146,8(6)	C2–N4–C5	108,3(4)
N4–C4 ⁱ	144,8(5)	C2–N4–C4 ⁱ	108,2(3)
N4–C5	145,6(5)	C5–N4–C4 ⁱ	109,1(4)
		S–C1–N1	177,5(4)
		N3–C2–N4	112,0(3)
		N2–C3–N3	112,6(3)
		N2–C4–N4 ⁱ	112,1(3)
		N4–C5–N4 ⁱ	112,9(4)

* Symmetriecode: ⁱ = x, 1/2–y, z; ⁱⁱ = x, 1/2–y, 1/2–z.Tab. V. Wichtige Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) in **2**.

Zn–O	214,0(2)	O–Zn–N1	89,4(1)
Zn–N1	202,1(3)	O–Zn–N3	88,1(1)
Zn–N3	239,3(2)	N1–Zn–N3	88,7(1)
S–C1	161,9(4)	Zn–N1–C1	165,9(3)
N1–C1	115,7(5)	C3–N2–C5	108,1(2)
N2–C3	147,3(4)	C3–N2–C4 ⁱ	108,5(2)
N2–C5	148,5(4)	C5–N2–C4 ⁱ	109,0(2)
N2–C4 ⁱ	147,6(4)*	C2–N3–C3	107,6(2)
N3–C2	148,3(3)	C2–N3–C4	108,4(2)
N3–C3	148,5(4)	C3–N3–C4	107,4(2)
N3–C4	149,2(4)	S–C1–N1	178,5(4)
		N3–C2–N3 ⁱ	112,4(3)
		N2–C3–N3	112,9(3)
		N3–C4–N2 ⁱ	111,6(2)
		N2–C5–N2 ⁱ	110,9(3)

* Symmetriecode: ⁱ = –x, y, 1/2–z.

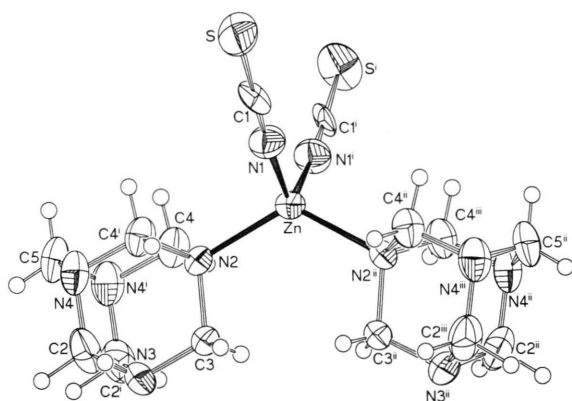


Abb. 1. Molekülstruktur von **1**. (Symmetriecode: $i = x, 1/2 - y, z$; $ii = x, 1/2 - y, 1/2 - z$; $iii = x, y, 1/2 - z$).

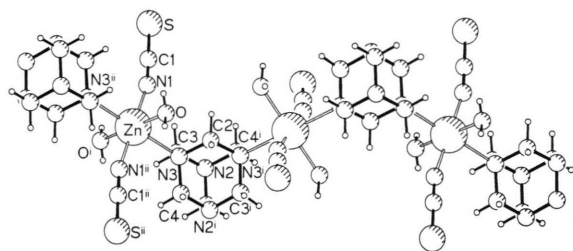


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **2**. (Symmetriecode: $i = -x, y, 1/2 - z$; $ii = -x, -y, -z$).

Ergebnisse und Diskussion

1 liegt im Kristall in Form diskreter Moleküle vor, zwischen denen keine weiteren Wechselwirkungen bestehen. Die Moleküle besitzen die Symmetrie D_{2h} , die Zinkionen besetzen spezielle Lagen (4a) der Symmetrie $2m$, die Atome N 1, C 1 und S der SCN-Liganden liegen auf Spiegelebenen, ebenfalls drei Atome (N 2, N 3 und C 3) der Hexamethylentetramin-Moleküle. Die Zn-Ionen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert von zwei NCS-Gruppen und (über die Atome N 2) zwei Hexamethylentetramin-Molekülen, die Bindungswinkel am Zink betragen: $N1-Zn-N1^i$ $114,6(2)^\circ$, $N2-Zn-N2^i$ $122,6(1)^\circ$ und $N1-Zn-N2$ $105,0(1)^\circ$, die Bindungsabstände sind $Zn-N1$ $195,9(4)$ bzw. $Zn-N2$ $206,7(4)$ pm. Der Abstand vom Zinkatom zum Stickstoffatom N 2 des Hexamethylentetramins ist deutlich kürzer als die entsprechenden Bindungsabstände, die wir bei Zinkhalogenid-Hexamethylentetramin-Addukten gefunden haben: $ZnCl_2 \cdot C_6H_{12}N_4$ $211,1(8)$ pm,

$ZnBr_2 \cdot C_6H_{12}N_4$ $212,9$ pm [8] und $ZnI_2 \cdot 2 C_6H_{12}N_4$ $209,7(3)$ pm [9]. Die NCS-Gruppen sind schwach gewinkelt [$N1-C1-S$: $177,5(4)^\circ$], die Abstände $S-C1$ und $C1-N1$ betragen $160,1(5)$ bzw. $116,2(6)$ pm; sie sind geringfügig kürzer als die in ionischen Thiocyanaten wie $NaSCN$ [10] und NH_4SCN [11] gefundenen Längen von $164,4(5)$ bzw. $117,8(1)$ pm. Die Geometrie der Hexamethylentetramin-Moleküle wird durch die Komplexbildung nicht signifikant geändert.

In **2** besetzt das Zinkion eine spezielle Lage (4b) auf einem Inversionszentrum. Es ist daher an jeweils zwei transständige NCS-Gruppen, Koordinationswasser-Moleküle und zweizählige brückenbildende Hexamethylentetramin-Moleküle gebunden. Die Koordination ist fast exakt oktaedrisch, die maximale Abweichung der Bindungswinkel am Zn von der Idealgeometrie beträgt etwa 2° . Die Verbindung unterscheidet sich damit völlig von dem analogen Cadmiumkomplex

$Cd(SCN)_2 \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot 2 H_2O$ [3], in dem jedes Cadmiumatom an ein terminales einzähliges Hexamethylentetramin-Molekül, ein Molekül Koordinationswasser und zwei transständige, zweizählige, brückenbildende NCS-Gruppen gebunden ist, derart, daß eine über nahezu planare Achtringe $Cd(NCS)_2$ Cd' verbrückte polymere Kettenstruktur gebildet wird.

Durch die Brückenfunktion der Hexamethylentetramin-Moleküle in **2** ergeben sich spiralförmige Ketten. Die Ketten sind über Wasserstoffbindungen $O-H \cdots S$ und $O-H \cdots N2$ zwischen den Sauerstoffatomen der Koordinationswasser-Moleküle und Schwefelatomen sowie den Stickstoffatomen (N 2) der Hexamethylentetramin-Moleküle vernetzt [Abstände $O \cdots S$ und $O \cdots N2$ $321,7(3)$ bzw. $284,3(4)$ pm], so daß eine dreidimensionale supramolekulare Struktur ausgebildet wird. Der Bindungsabstand $Zn-NCS$ ist mit $202,1(3)$ pm geringfügig länger als in **1**, die Bindungslängen im NCS-Liganden betragen $N1-C1$ $115,7(5)$ bzw. $C1-S$ $161,9(4)$ pm, der Winkel $N1-C1-S$ beträgt $178,5(4)^\circ$; diese Werte stimmen gut mit den in **1** gefundenen überein. Die Hexamethylentetramin-Moleküle fungieren als zweizählige Liganden und sind über symmetrieäquivalente N-Atome (N 3 und N 3^i) an zwei ebenfalls symmetrieäquivalenten Zn-Ionen gebunden, der Abstand $Zn-N3$ beträgt $239,3(2)$ pm und ist damit erheblich länger als der entsprechende Abstand in **1**.

Der Befund, daß sich bei Verwendung von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ als Ausgangsmaterialien zwei verschiedene Verbindungen mit unterschiedlicher Koordination der Zinkionen bilden, könnte wie folgt erklärt werden: Im festen Nitrat liegen tetraedrisch koordinierte $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Ionen vor, im Sulfat dagegen oktaedrisch koordinierte $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Ionen [12]. Beim Lösen der Salze in Wasser bleiben diese Spezies offenbar zunächst erhalten, womit die Koordination vorgegeben ist.

Die vier H_2O -Liganden am Zink werden im ersten Fall vollständig durch NCS^- und Hexamethylen-tetramin verdrängt, im zweiten Fall können aus sterischen Gründen ebenfalls nur vier H_2O -Liganden verdrängt werden, so daß zwei Koordinationswasser-Moleküle am Zinkion verbleiben.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart (1989).
[2] J. Pickardt, G.-T. Gong, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
[3] J. Pickardt, G.-T. Gong, *Z. Naturforsch.* **48b**, 23 (1993).
[4] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallog.* **A 39**, 158 (1983).
[5] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for crystal structure solution, Univ. Göttingen (1986).
[6] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for crystal structure determination, Univ. of Cambridge, England (1976).
[7] A. L. Spek, *Acta Crystallog.* **A 46**, C 34 (1990).
[8] J. Pickardt, P. Droas, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1756 (1985).
[9] J. Pickardt, P. Droas, *Acta Crystallogr.* **C 45**, 360 (1989).
[10] J. W. Bats, P. Coppens, Å. Kvik, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 1534 (1977).
[11] J. W. Bats, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 1542 (1977).
[12] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 3, S. 839, John Wiley Verlag, New York (1965).